

11

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
2 mai 2002 (02.05.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/34796 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08F 2/10

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03262

(22) Date de dépôt international :
19 octobre 2001 (19.10.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/13771 23 octobre 2000 (23.10.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SNFS.A.
[FR/FR]; 41, rue Jean Huss, F-42028 Saint-Etienne Cedex
1 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : HUND,
René [FR/FR]; c/o SNF SA, 41, rue Jean Huss, F-42028
Saint-Etienne Cedex 1 (FR). COCHIN, Didier [FR/FR];
c/o SNF SA, 41, rue Jean Huss, F-42028 Saint-Etienne
Cedex 1 (FR).

(74) Mandataire : RICHEBOURG, Michel; Cabinet Michel
Richebourg, "Le Clos du Golf", 69, rue Saint-Simon,
F-42000 Saint-Etienne (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative à l'identité de l'inventeur (règle 4.17.i) pour la désignation suivante US
- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii) pour la désignation suivante US
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: AQUEOUS DISPERSIONS OF A WATER SOLUBLE POLYMER, METHOD FOR PREPARING SAME, AND USES THEREOF

(54) Titre : DISPERSIONS AQUEUSES D'UN POLYMERES HYDROSOLUBLE, PROCEDE POUR LEURS PREPARATIONS, ET LEURS APPLICATIONS

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing an aqueous dispersion of a polymer for limiting variations of viscosity of the reaction mixture during the entire polymerising process. Said method most unexpectedly results in aqueous dispersions exhibiting high content of active material, good stability and good fluidity, without giving rise to specific dispersant, and in using standard industrial installations similar to those used for inverse emulsions. The invention also concerns the resulting polymers and their industrial use, in particular in the paper, oil, water treatment, mining, cosmetics, textile industries and generally in all technical industrial techniques requiring the use of water soluble polymers.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à un procédé de préparation d'une dispersion aqueuse d'un polymère permettant de limiter les variations de viscosité du mélange réactionnel tout au long de la polymérisation. Ce procédé conduit de façon surprenante à l'obtention de dispersions aqueuses présentant un taux de matière active élevé, une bonne stabilité et une bonne fluidité, sans développement de dispersant spécifique, et en utilisant des installations industrielles standards identiques à celles utilisées pour les émulsions inverses. L'invention concerne également les polymères obtenus et leurs applications dans l'industrie, notamment du papier, du pétrole, du traitement de l'eau, de l'industrie minière, des cosmétiques, du textile, et de manière générale dans toutes les techniques industrielles visant à utiliser des polymères hydrosolubles.



WO 02/34796 A1

**Dispersions aqueuses d'un polymère hydrosoluble,
procédé pour leurs préparations, et leurs applications.**

L'invention se rapporte au secteur technique des dispersions eau dans eau et en particulier aux dispersions aqueuses de polymères hydrosolubles.

Les dispersions sont obtenues par polymérisation dans une solution aqueuse d'un mélange de monomères en présence d'un polymère hydrosoluble (appelé dispersant ou coagulant) et éventuellement d'un sel.

Un premier type de dispersion a été décrit par le brevet US 4,380,600. Les dispersions sont obtenues par polymérisation d'un mélange de monomères hydrosolubles en présence d'un polymère hydrosoluble du type poly(éthylène glycol), poly(éthylène imine), polyacrylate de sodium, amidons solubles etc...

Suite à cette invention, deux principaux axes de recherche ont été explorés :

L'un des procédés est décrit dans le brevet CA 2,096,471 (Röhm). Dans ce procédé, une dispersion aqueuse est obtenue par polymérisation d'un mélange comprenant un monomère hydrosoluble, un monomère hydrophobe et un monomère amphiphile en présence d'un coagulant polymérique présent dans une proportion importante (>10% en poids et en général de l'ordre de 15%).

Parallèlement au procédé Röhm, caractérisé par l'absence de sel dans le mélange réactionnel, le brevet US 4,929,655 (Hymo) constitue l'un des tout premiers brevets ayant donné lieu à un développement industriel. Dans ce procédé, une dispersion aqueuse est obtenue par polymérisation par précipitation d'un mélange de monomères hydrosolubles renfermant au moins un monomère hydrophobe du type chlorure d'acryloyloxyéthylméthylbenzyl ammonium dans une solution saline aqueuse en présence d'un dispersant (< 5% en poids et généralement < 2%).

Les principaux problèmes techniques rencontrés par l'industrie pour ce type de polymérisation et inhérents aux procédés décrits ci-dessus sont :

- les problèmes de viscosité : le polymère hydrosoluble formé lors d'une polymérisation en dispersion aqueuse va avoir tendance à se mettre en solution, ce qui va entraîner une augmentation de la viscosité du mélange réactionnel (risque d'emballement de la réaction) ainsi qu'une diminution de la fluidité du produit final.

- les problèmes de stabilité : les particules de polymères formées ont tendance à se coller entre-elles et à prendre en masse aussi bien en cours de polymérisation que pendant le stockage.

5 L'art antérieur

Il est bien connu par l'homme du métier que le procédé décrit dans le brevet US 4,929,655 (HYMO) conduit à des viscosités élevées pendant la polymérisation, nécessitant soit l'utilisation de réacteurs spécifiques à la mise en œuvre de tels mélanges
10 et / ou soit la limitation du taux de matière active de la dispersion (< 15 % en poids). De plus ce document couvre une combinaison extrêmement précise et limitée.

Dans l'art antérieur, les évolutions apportées pour tenter de pallier ce problème sont nombreuses. On citera :

15

Le brevet EP 0 657 478 (NALCO) vise à s'affranchir de cet inconvénient par l'addition de sel à une concentration initiale et constante comprise entre de 17 à 19%. Ce taux est décrit comme étant optimum pour polymériser des systèmes de monomères similaires à ceux décrits dans le brevet US 4,929,655 ; toutefois, les teneurs en sel restent
20 importantes et les viscosités rencontrées en cours de polymérisation n'en restent pas moins élevées.

Dans une optique vraiment très proche du brevet Hymo, le brevet WO 98/14405 (CYTEC) décrit notamment l'utilisation d'un mélange constitué par un sel chaotropique et éventuellement d'un sel kosmotropique (selon la série de Hofmeister) ou un sel
25 organique et d'un polymère hydrosoluble comme milieu précipitant de la dispersion.

De façon comparable, le brevet EP 0 637 598 (NALCO) est relatif à l'utilisation d'un dispersant obtenu par copolymérisation du DADMAC avec un composé du type
30 ammonium quaternaire hydrophobe préparé à partir de dialkylaminoacrylates ou dialkylaminométhacrylates ou des alkyl esters de l'acide acrylique.

Une alternative pour réduire la viscosité du mélange réactionnel pendant la polymérisation est reportée dans le brevet EP 0 630 909 (NALCO). Elle consiste à
35 additionner une fraction du mélange de monomères pendant la polymérisation.

Enfin le brevet WO 98/31749 (Allied Colloids) s'apparente également au brevet CA 2,096,471 (Röhm) par le fait qu'il réunit un flocculant et un coagulant. L'utilisation d'un monomère hydrophobe n'est pas nécessaire et ce procédé diffère du brevet de Röhm par le fait qu'il nécessite la présence d'un sel. Tout comme pour le brevet CA 2,096,471 (Röhm), le taux en flocculant reste faible et de l'ordre de 10% tandis que le
5 taux de coagulant demeure élevé et de l'ordre de 20%.

Description de l'invention

10 Pour les dispersions préparées en présence de sel, il est bien connu que l'ajout d'une fraction supplémentaire de sel à la dispersion finale (après polymérisation) permet d'une part de fluidifier celle-ci et d'autre part d'améliorer sa stabilité en ajustant la densité de la phase continue à celle des particules de polymères.

De manière surprenante et contrairement aux observations développées dans le
15 brevet EP 0 630 909 (p 5, l 29-32), il a été découvert que, pour des conditions et des formulations identiques, l'ajout de sel de façon fractionnée - au moins une partie avant polymérisation et le reste en une ou plusieurs fractions successives supplémentaires en début de polymérisation - plus précisément, de manière préférée mais non limitative, pendant le premier tiers ou de préférence le premier quart du temps total de
20 polymérisation, permet d'améliorer de façon optimale la fluidité du mélange réactionnel en cours de polymérisation en limitant et en optimisant les variations de viscosités.

Grâce à ces ajouts séquencés dans la première partie de la polymérisation (après ajout du catalyseur), effectués sous la forme d'une ou de plusieurs fractions de sel en plus de
25 la quantité introduite dans la formulation initiale (avant polymérisation), il est possible de façon surprenante d'obtenir des dispersions aqueuses de polymères présentant une bonne fluidité tout au long du procédé de polymérisation, un taux de matière active élevé (> 15% et jusqu'à 30%) et ayant une bonne stabilité, dans une gamme très large de poids moléculaires, et permettant ainsi l'utilisation d'installations industrielles standard
30 identiques à celles utilisées pour les émulsions inverses.

On entend par « 1^{ère} partie de la polymérisation » la période suivant l'amorçage couvrant le premier 1/3 du temps total de polymérisation, de préférence le premier 1/4, par rapport au temps total de polymérisation après initiation.

35 Par « matière active » on entend dans toute le présente demande la fraction vraie de flocculant, à l'exception des fractions de coagulant et / ou dispersant.

Selon un mode préféré de l'invention, la ou les fractions successives supplémentaires de sel sont ajoutées en effet pendant le premier 1/4 du temps total de polymérisation après initiation.

La ou les fractions successives de sel ajoutées en cours de polymérisation représentent un taux de environ 1 à 50% en poids par rapport à la quantité totale présente dans le mélange au cours de la polymérisation. Dans un mode préféré de l'invention, la ou les fractions de sel ajoutées en cours de polymérisation représentent un total de environ 5 à 50% en poids par rapport à la quantité totale de sel présente dans le mélange, et de préférence de environ 10 à 40%.

10

Ce procédé est également caractérisé par le fait que le taux de polymère hydrosoluble (dispersant) présent avec le sel reste faible et est inférieur à 5% en poids total de la dispersion et de préférence inférieur à 3%.

15

La présente invention concerne plus précisément les procédés qui viennent d'être décrits et leurs modes de réalisation et variantes.

La présente invention couvre également :

- les polymères et copolymères obtenus par les procédés décrits ;
- l'application dans l'industrie des polymères et copolymères décrits; on citera de façon non limitative : l'industrie du papier (rétention, égouttage...), le traitement des eaux (potables ou usées), de manière générale toutes les techniques de coagulation / floculation, l'industrie minière, l'industrie du pétrole et du raffinage, l'industrie des cosmétiques, l'industrie textile, et toutes applications analogues qui seront évidentes pour l'homme de métier.

25

La présente invention s'applique également à, et couvre, tout type de polymères et copolymères non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères obtenus par les procédés décrits, aussi bien les linéaires que les légèrement ou fortement ramifiés, ou réticulés (par une proportion d'agent réticulant), et leurs applications telles que déjà mentionnées.

30

On notera que, dès leur origine, les dispersions eau dans eau ont été développées pour compléter la gamme des émulsions standard eau dans huile et que, les applications dans l'industrie de ces 2 types d'émulsions, comportant des polymères de nature similaire, sont, de façon évidente, les mêmes.

35

Les dispersions de l'invention sont obtenues par polymérisation dans une solution aqueuse d'un mélange de monomères en présence d'un ou plusieurs polymère(s) hydrosoluble(s) (appelé(s) dispersant(s) ou coagulant(s)) et éventuellement d'un sel.

5 MONOMERES

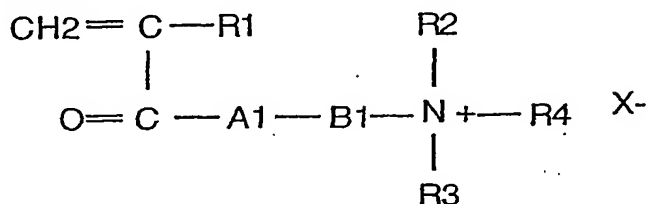
De manière non limitative, on pourra utiliser les monomères suivants et leurs combinaisons.

- 10 Les monomères non ioniques : les monomères non ioniques utiles selon l'invention peuvent être choisis parmi les monomères vinyliques solubles dans l'eau. Des monomères préférés appartenant à cette classe incluent l'acrylamide et méthacrylamide, les dérivés de l'acrylamide comme les N-alkylacrylamide par exemple le N-isopropylacrylamide, le N-tert-butylacrylamide, l'octylacrylamide ainsi que les N,N-
- 15 dialkylacrylamides comme le N,N-diméthylacrylamide et le N-méthylolacrylamide. Egalement peuvent être utilisés la vinylformamide, la N-vinylpyridine, la N-vinylpyrrolidone, les hydroxyalkyl acrylates et méthacrylates. Un monomère vinylique non ionique préféré sera l'acrylamide. On peut utiliser d'autres monomères non ioniques, sans sortir du cadre de l'invention, notamment des monomères hydrophobes : styrène,
- 20 alkyl (meth)acrylate et aryle (meth)acrylate.

- Les monomères anioniques : les monomères chargés de manière anioniques utiles dans la présente invention peuvent être choisis dans un large groupe. Les monomères peuvent présenter des fonctionnalités acryliques, vinyliques, maléiques, fumariques,
- 25 allyliques et contenir un groupe carboxy, phosphonate, sulfonate, ou un autre groupe charge anionique, ou bien le sel d'ammonium ou de métal alcalino terreux ou de métal alcalin correspondant d'un tel monomère. Des exemples de monomères convenables comprennent l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamidométhylpropanesulfonique, l'acide acrylamidométhylbutanoïque, l'acide
- 30 maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide vinylsulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylsulfonique, l'acide allylphosphonique et leurs sels solubles dans l'eau d'un métal alcalin, d'un métal alcalino terreux, et d'ammonium.

Les monomères cationiques

Comme monomères cationiques on pourra utiliser ceux répondant à la formule suivante:



5

dans laquelle R_1 représente H ou CH_3 ; R_2 et R_3 représentent des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$; R_4 représente H ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ ou un groupement (alkyl)aryle ou un groupement aryle substitué ; A_1 représente un atome d'oxygène ou NH ; B_1 représente un groupe alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ ou un groupe hydroxypropylène, et X^- est un contre ion anionique. Les monomères cationiques tels que les dérivés d'halogénures de diallyldialkylammonium peuvent également être utilisés.

10

SEL

15

Tout sel organique ou inorganique permettant l'insolubilisation du polymère préparé est utilisable selon l'invention. Des sels préférés sont ceux comportant les anions sulfate, dihydrogénophosphate, phosphate et halogénures. Les cations correspondants peuvent être le sodium, le potassium, l'ammonium, le magnésium, l'aluminium. L'utilisation simultanée de deux ou plus de ces sels est également possible.

20

DISPERSANTS

A titre de dispersants sont efficaces un électrolyte polymérique et/ou un polyol et/ou les dérivés d'hydrates de carbone soluble dans une solution saline aqueuse.

25

L'utilisation d'un dispersant unique ou d'un mélange de dispersants est également possible.

De façon non limitative, les polymères dispersants préférés sont :

30

Pour les dispersions de polymères à charge anionique : les polymères dispersants particulièrement préférés sont des homopolymères et copolymères obtenus à partir de l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique ou de ses sels ou de l'acide

(méth)acrylique ou de ses sels et les copolymères obtenus à partir de ces monomères et des monomères non ioniques précédemment cités.

5 Pour les dispersions de polymères à charge cationique : les polymères dispersants particulièrement préférés sont des polyamines, comme par exemple les polymères issus de la condensation de l'épichlorhydrine et de la diméthylamine, des homopolymères et copolymères obtenus à partir d'un ou plusieurs monomère(s) cationique(s) ; comme monomères cationiques, on citera par exemple des dérivés quaternisés de N,N-diméthylamino éthyl (méth)acrylate, N,N-diméthylamino propyl(méth)acrylate, N,N-diméthylamino propyl (méth)acrylamide ou N,N-
10 diméthylamino hydroxypropyl (méth)acrylate ou des halogénures de diallyldialkylammonium, et les copolymères obtenus à partir de ces monomères et des monomères non ioniques précédemment cités.

15 Comme polymères dispersants particulièrement préférés, on citera également les éthers de polyalkylène, par exemple polyéthylèneglycol, polypropylèneglycol ou l'homopolymère d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique, le polydiallyldiméthylammonium chlorure (poly-DADMAC) et/ou le polyacryloyloxyéthyltriméthyl ammonium chlorure et leurs dérivés.

20 Certains additifs connus par l'homme du métier peuvent également être utilisés. De façon non limitative on citera le glycérol, l'éthylène glycol, le propylene glycol...

25 EXEMPLES

Les viscosités sont des viscosités Brookfield mesurées avec les modules LV 2, 3 ou 4 et à la vitesse de 60, 30 ou 12 tours par minute selon les polymères.

30 Exemple 1:

Copolymère AM/ADC/ADBZ 65/8/27 ; matière active : 20%

Dans un réacteur de 1 l équipé d'une agitation, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une entrée d'azote, on introduit :

35 Les monomères : 137,17g d'acrylamide (AM) à 50%, 28,75g de chlorure d'acryloyloxyéthyltriméthylammonium (ADC) à 80%, 135.52g de chlorure d'acryloyloxyéthyltriméthylbenzylammonium (ADBZ) à 80%

Le dispersant : 74,3g d'une solution aqueuse à 20% d'homopolymère de chlorure de diallyldiméthyl ammonium (polyDADMAC).

Le sel : 127.15g de sulfate d'ammonium avec 6.14g de glycérol et 469.55g d'eau.

Le mélange est chauffé à 38°C et dégazé à l'azote pendant 1/2h.

5 On ajoute ensuite un amorceur du type azoïque tel que le VA044™ (démarrage de la polymérisation). La température est maintenue à 38°C. Des fractions de sulfate d'ammonium de 7.14 g sont ajoutées 40 min , 1h20 et 2h après l'ajout de l'amorceur.

Une nouvelle fraction d'amorceur azoïque (identique ou différent de celui utilisé lors de l'amorçage) est introduite après 5h30 de polymérisation.

10 La polymérisation est terminée après 8h30 de réaction.

Le VA 044™ est un composé de type dihydrochlorure de 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] commercialisé par la société WAKO.

Exemple 2 :

15 Identique à l'exemple 1 sauf que la totalité de la fraction du sel d'ammonium est introduite dans la formulation initiale.

Exemple 3 :

20 Identique à l'exemple 1 sauf que 21,42g de sel sont introduits après 1h15 de polymérisation.

Exemple 4 :

25 Identique à l'exemple 1 sauf que 21,42g de sel sont introduits après 3h de polymérisation.

Exemple 5 :

30 Identique à l'exemple 1 sauf que 21,42g de sel sont introduits en fin de polymérisation. Les viscosités pics obtenues lors de la polymérisation des mélanges pour les exemples 1 à 5 ont été consignées dans le Tableau 1.

Tableau 1

	Fraction de sel initial (%)	NF supp.	Temps d'ajout	Fraction de sel en ajout (%)	Viscosité bulk max
Exemple 1 invention	85.6	3	40min	4.8	820 cp
			1h20	4.8	
			2h	4.8	
Exemple 2	100	-	-	-	10000 cp
Exemple 3 invention	85.6	1	1h15	14.4	3300 cp
Exemple 4	85.6	1	3H	14.4	7000 cp
Exemple 5	85.6	1	8H30	14.4	9400 cp

NF : nombre de fractions supplémentaires ajoutées de façon fractionnée après amorçage de la polymérisation.

5

Conclusion :

Des viscosités maximum très élevées sont observées lorsque la totalité du sulfate d'ammonium est introduite dans la formulation initiale (ex.2) ou qu'une fraction supplémentaire de sulfate d'ammonium est introduite en fin (ex.5) ou après 3H de polymérisation (ex.4).

A quantité totale en sels identique, l'ajout d'une seule fraction de sulfate d'ammonium en début de polymérisation (ex.3) permet d'améliorer la fluidité du mélange, cette dernière pouvant encore être améliorée par l'ajout successif de plusieurs fractions de sel dans la première partie de la polymérisation (ex. 1) définie précédemment.

On a représenté sur la Figure unique la variation de la viscosité du mélange réactionnel au cours de la polymérisation en fonction du temps pour les exemples 1,2 et 4.

20

On constate que l'intérêt de l'invention réside en ce qu'elle permet de maintenir un niveau de viscosité très faible tout au long de la polymérisation en évitant les variations et les augmentations de viscosité du mélange réactionnel ce qui permet de supprimer les problèmes de prise en masse et les risques d'emballement de la réaction liés à des

problèmes d'échange en milieu fortement visqueux qui sont inhérents aux autres procédés de polymérisation tels que décrits dans l'art antérieur.

Exemple 6 :

5 Identique à l'exemple 1 à l'exception du dispersant :

81g d'une solution aqueuse à 20% de poly(ADC) (en remplacement du poly(DADMAC)) et 462,58g d'eau.

Viscosité maximum de la dispersion : 1100 cp

10 L'exemple 6 montre qu'on conserve tout l'avantage de l'invention quelque soit le type de dispersant utilisé.

Exemple 7 :

Copolymère AM/ADBZ 90/10; matière active : 20%

Identique à l'exemple 1 à l'exception des monomères :

15 281.13g d'acrylamide à 50%, 74.30g de chlorure d'acryloyloxyéthyl diméthyl benzylammonium à 80% et 415.56g d'eau.

Viscosité maximum de la dispersion : 1500 cp

Exemple 8 :

Copolymère AM/ADC/ADBZ 25/27/48 ; matière active : 20%

Identique à l'exemple 1 à l'exception des monomères :

35.56g d'acrylamide à 50%, 65.40g de chlorure d'acryloyloxyéthyl
5 triméthylammonium à 80% , 162.38g de chlorure d'acryloyloxyéthyl diméthyl benzyl
ammonium à 80% et 507.65g d'eau.

Viscosité maximum de la dispersion : 760 cp

10 Les exemples 1, 7 et 8 montrent que des dispersions de polymère peuvent être
préparées dans une large gamme de ionicité selon le procédé de l'invention tout en
conservant une bonne fluidité.

Exemple 9 :

Copolymère AM/ADC/ADBZ 50/15/35 ; matière active : 25%

15 Identique à l'exemple 1 à l'exception des monomères :

111,57g d'acrylamide à 50%, 57,00g de chlorure d'acryloyloxyéthyl
triméthylammonium à 80% , 185,76g de chlorure d'acryloyloxyéthyl diméthyl benzyl
ammonium à 80% et 416,65g d'eau.

Viscosité maximum de la dispersion : 1800 cp

20

Exemple 10 :

Copolymère AM/ADC/ADBZ 50/15/35 ; matière active : 30%

Identique à l'exemple 1 à l'exception des monomères :

133,89g d'acrylamide à 50%, 68,40g de chlor
25 d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium à 80% , 222,92g de chlorure
d'acryloyloxyéthyl diméthyl benzyl ammonium à 80% et 345,78g d'eau.

Viscosité maximum de la dispersion : 2900 cp

Les exemples 1, 9 et 10 montrent que les dispersions de l'invention peuvent être
réalisées avec des taux de matière active élevés (> 25%).

30

Exemple 11 :

Copolymère AM/acide acrylique 70/30 ; matière active : 18%

Dans un réacteur de 1l équipé d'une agitation, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et
d'une entrée d'azote, on introduit :

35 Les monomères : 250.94g d'acrylamide à 50%, 54.50g d'acide acrylique

Le dispersant : 7.1g d'un homopolymère de l'acide acrylamidométhylpropane sulfonique

Les sels 60g de sulfate de sodium et 72g de sulfate d'ammonium avec 4.83g de soude à 50% , 18g de glycérol et 507,13 d'eau.

- 5 Le mélange est chauffé à 38°C et dégazé à l'azote pendant 1/2h. On ajoute ensuite un amorceur du type azoïque tel que le VA044 (démarrage de la polymérisation). La température est maintenue à 38°C. Des fractions de sulfate d'ammonium de 8.5g sont ajoutées après 25min , 40min et 1h15.

- 10 Une nouvelle fraction d'amorceur azoïque (identique ou différent de celui utilisé lors de l'amorçage) est introduite après 3h de polymérisation.

La polymérisation est terminée après 4h30 de réaction.

Viscosité maximum de la dispersion : 480 cp

Exemple 12 :

- 15 Identique à l'exemple 11 sauf que la totalité de la fraction du sulfate d'ammonium est introduite dans la formulation initiale.

Viscosité maximum de la dispersion : 3900 cp

On constate (ex. 11 & 12) que le procédé de l'invention permet également d'améliorer la fluidité de dispersions de polymères comportant une charge anionique.

20

En conclusion, les différents exemples réalisés selon le procédé de l'invention, qui l'illustrent sans toutefois la limiter, présentent les améliorations obtenues relatives à la fluidité du mélange réactionnel en cours du procédé de polymérisation conduisant à des dispersions finales stables (avec des teneurs en sel faibles).

25

REVENDICATIONS

- 1 Procédé de polymérisation d'un monomère ou d'un mélange de monomères
5 dans une solution aqueuse en présence d'un ou plusieurs polymère(s) hydrosoluble(s)
(appelé(s) dispersant(s) ou coagulant(s)) et d'un sel ou d'un mélange de sels,
caractérisé en ce que on effectue l'ajout de sel de façon fractionnée - une partie avant
polymérisation et une partie en au moins une ou plusieurs fractions successives
supplémentaires pendant la première partie de la polymérisation. Plus précisément, de
10 manière préférée mais non limitative, on entend par « 1^{ère} partie de la polymérisation »
la période suivant l'amorçage couvrant le premier 1/3 du temps total de polymérisation,
de préférence le premier 1/4, par rapport au temps total de polymérisation après
initiation.
- 15 2 Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les ajouts séquencés dans
la première partie de la polymérisation (après ajout du catalyseur), effectués sous la
forme d'une ou de plusieurs fractions de sel en plus de la quantité introduite dans la
formulation initiale (avant polymérisation), conduisent à des dispersions aqueuses de
polymères présentant une bonne fluidité tout au long du procédé de polymérisation, un
20 taux de matière active élevé (> 15% et jusqu'à 30%) et ayant une bonne stabilité, dans
une gamme très large de poids moléculaires. On entend par « 1^{ère} partie de la
polymérisation » la période suivant l'amorçage couvrant le premier 1/3 du temps total
de polymérisation, de préférence le premier 1/4, par rapport au temps total de
polymérisation après initiation.
- 25 3 Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la ou les fractions
successives supplémentaires de sel sont ajoutées pendant le premier 1/4 du temps
total de polymérisation après initiation.
- 30 4 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la
ou les fractions successives de sel ajoutées en cours de polymérisation représentent un
taux de environ 1 à 50% en poids par rapport à la quantité totale présente dans le
mélange au cours de la polymérisation, de préférence environ 5 à 50% en poids et
encore de préférence de environ 10 à 40%.

5 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le taux de polymère hydrosoluble (dispersant) présent avec le sel reste faible et est inférieur à 5% en poids total de la dispersion et de préférence inférieur à 3%.

- 5 6 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que on pourra utiliser les monomères suivants et leurs combinaisons.

Les monomères non ioniques

10 Les monomères non ioniques utiles selon l'invention peuvent être choisis parmi les monomères vinyliques solubles dans l'eau. Des monomères préférés appartenant à cette classe incluent l'acrylamide et le méthacrylamide, les dérivés de l'acrylamide comme les N-alkylacrylamide par exemple le N-isopropylacrylamide, le N-tert-butylacrylamide, l'octylacrylamide ainsi que les N,N-dialkylacrylamides comme le N,N-diméthylacrylamide et le N-méthylolacrylamide. Egalement peuvent être utilisés la
15 vinylformamide, la N-vinylpyridine, la N-vinylpyrrolidone, les hydroxyalkyl acrylates et méthacrylates. Un monomère vinylique non ionique préféré sera l'acrylamide. On peut utiliser d'autres monomères non ioniques, sans sortir du cadre de l'invention, notamment des monomères hydrophobes : styrène, alkyl (meth)acrylate et aryle (meth)acrylate.

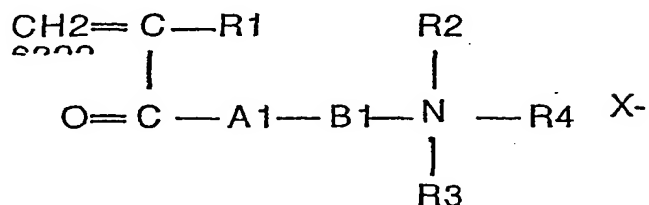
20 Les monomères anioniques

Les monomères chargés de manière anioniques utiles dans la présente invention, peuvent être choisis dans un large groupe. Les monomères peuvent présenter des fonctionnalités acryliques, vinyliques, maléiques, fumariques, allyliques et contenir un
25 groupe carboxy, phosphonate, sulfonate, ou un autre groupe à charge anionique, ou bien le sel d'ammonium ou de métal alcalino terreux ou de métal alcalin correspondant d'un tel monomère.

Dés exemples de monomères convenables comprennent l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamidométhylpropanesulfonique, l'acide acrylamidométhylbutanoïque, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique,
30 l'acide vinylsulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylsulfonique, l'acide allylphosphonique et leurs sels solubles dans l'eau d'un métal alcalin, d'un métal alcalino terreux, et d'ammonium.

Les monomères cationiques

Comme monomères cationiques on pourra utiliser ceux répondant à la formule suivante:



5

dans laquelle R_1 représente H ou CH_3 ; R_2 et R_3 représentent des groupes alkyle C_1 - C_3 ; R_4 représente H ou un groupe alkyle en C_1 - C_{22} ou un groupement (alkyl)aryle ou un groupement aryle substitué ; A_1 représente un atome d'oxygène ou NH ; B_1 représente un groupe alkylène en C_2 - C_{10} ou un groupe hydroxypropylène, et X^- est un contre ion anionique.

Les monomères cationiques tels que les dérivés d'halogénures de diallyldialkylammonium peuvent également être utilisés.

7 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que on peut utiliser tout sel organique ou inorganique permettant l'insolubilisation du polymère préparé est utilisable selon l'invention. Des sels préférés sont ceux comportant les anions sulfate, dihydrogénophosphate, phosphate et halogénures. Les cations correspondants peuvent être le sodium, le potassium, l'ammonium, le magnésium, l'aluminium. L'utilisation simultanée de deux ou plus de ces sels est également possible.

8 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le dispersant est un électrolyte polymérique et/ou un polyol et/ou un dérivé d'hydrates de carbone soluble dans une solution saline aqueuse ; les polymères dispersants préférés étant :

Pour les dispersions de polymères à charge anionique : les polymères dispersants particulièrement préférés sont des homopolymères et copolymères obtenus à partir de l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique ou de ses sels ou de l'acide (méth)acrylique ou de ses sels et les copolymères obtenus à partir de ces monomères et des monomères non ioniques précédemment cités.

30

Pour les dispersions de polymères à charge cationique : les polymères dispersants particulièrement préférés sont des polyamines, comme par exemple les polymères issus de la condensation de l'épichlorhydrine et de la diméthylamine, des homopolymères et copolymères obtenus à partir d'un ou plusieurs monomère(s) cationique(s) ; comme monomères cationiques, on citera par exemple des dérivés quaternisés de N,N-diméthylamino éthyl (méth)acrylate, N,N-diméthylamino propyl(méth)acrylate, N,N-diméthylamino propyl (méth)acrylamide ou N,N-diméthylamino hydroxypropyl (méth)acrylate ou des halogénures de diallyldialkylammonium, et les copolymères obtenus à partir de ces monomères et des monomères non ioniques précédemment cités.

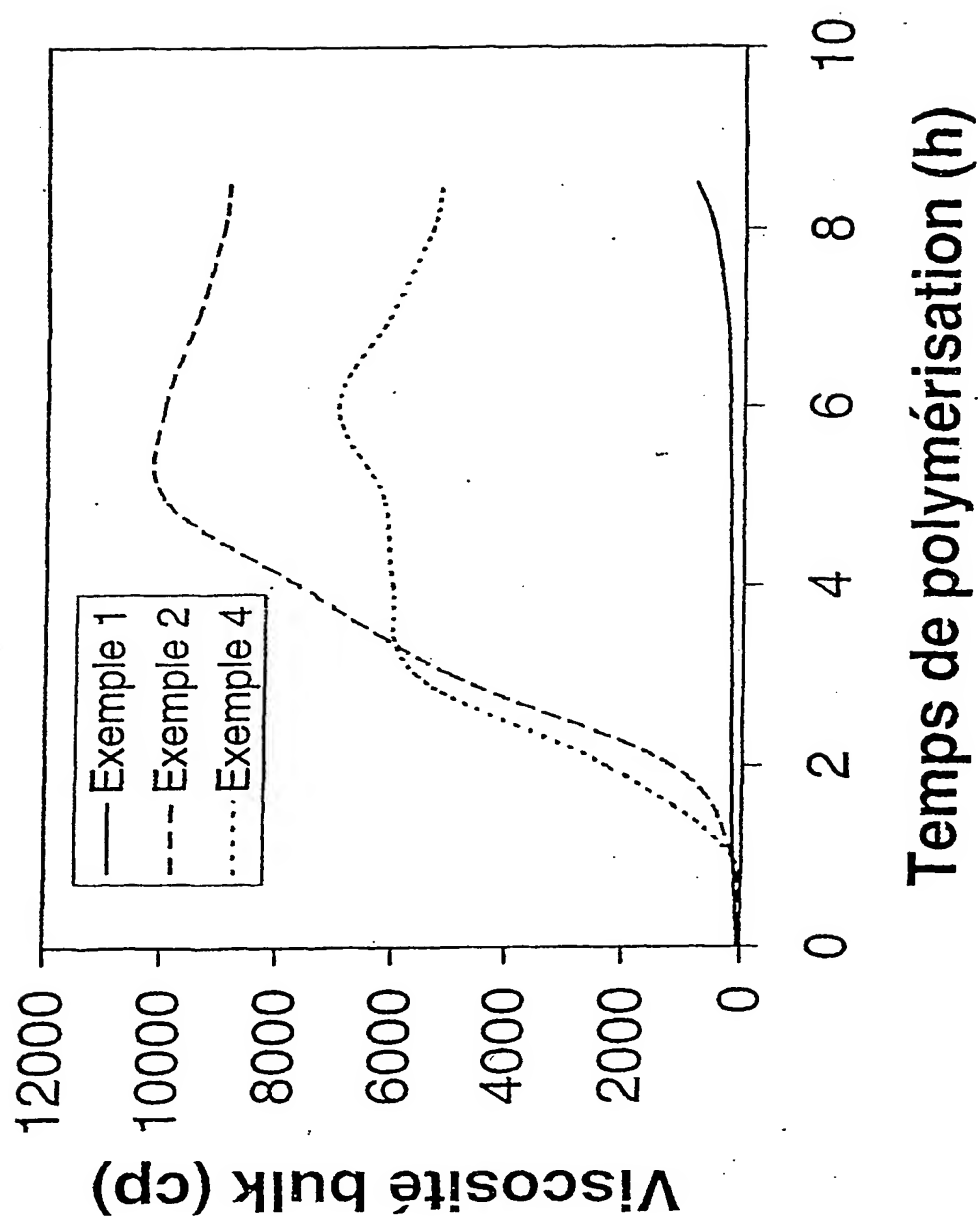
Des polymères dispersants particulièrement préférés, étant les éthers de polyalkylène, par exemple polyéthylèneglycol, polypropylèneglycol ou l'homopolymère d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique, le polydiallyldiméthylammonium chlorure (poly-DADMAC) et/ou le polyacryloyloxyéthyltriméthyl ammonium chlorure et leurs dérivés.

9 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le dispersant est un dispersant unique ou un mélange de dispersants.

10 Polymères et copolymères caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11 Polymères et copolymères non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères selon la revendication 10, aussi bien les linéaires que les légèrement ou fortement ramifiés, ou réticulés (par une proportion efficace d'agent réticulant).

12 Application dans l'industrie des polymères et copolymères selon la revendication 10 ou 11 et des procédés selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, notamment l'industrie du papier, le traitement des eaux (potables ou usées), de manière générale toutes les techniques de coagulation / floculation, l'industrie minière, l'industrie du pétrole et du raffinage, l'industrie des cosmétiques, l'industrie textile, et toutes applications analogues qui seront évidentes pour l'homme de métier.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In application No
PCT/FR 01/03262A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F2/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 630 909 A (NALCO CHEM. CO.) 28 December 1994 (1994-12-28) cited in the application ----	
A	EP 0 525 751 A (HYMO CORP.) 3 February 1993 (1993-02-03) ----	
A	EP 0 657 478 A (NALCO CHEM. CO.) 14 June 1995 (1995-06-14) cited in the application -----	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 February 2002

Date of mailing of the international search report

20/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/FR 01/03262

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 630909	A	28-12-1994	CA 2125084 A1	05-12-1994
			DE 69413883 D1	19-11-1998
			DE 69413883 T2	01-07-1999
			EP 0630909 A1	28-12-1994
			ES 2126018 T3	16-03-1999
			JP 7070216 A	14-03-1995
EP 525751	A	03-02-1993	JP 5032722 A	09-02-1993
			AU 657556 B2	16-03-1995
			AU 2059892 A	04-02-1993
			CA 2074758 A1	31-01-1993
			DE 69220546 D1	31-07-1997
			DE 69220546 T2	11-12-1997
			EP 0525751 A1	03-02-1993
			ES 2103015 T3	16-08-1997
			US 5587415 A	24-12-1996
EP 657478	A	14-06-1995	AU 8024794 A	15-06-1995
			BR 9404916 A	08-08-1995
			CA 2137637 A1	10-06-1995
			EP 0657478 A2	14-06-1995
			JP 7238121 A	12-09-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C internationale No
PCT/FR 01/03262

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F2/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 630 909 A (NALCO CHEM. CO.) 28 décembre 1994 (1994-12-28) cité dans la demande	
A	EP 0 525 751 A (HYMO CORP.) 3 février 1993 (1993-02-03)	
A	EP 0 657 478 A (NALCO CHEM. CO.) 14 juin 1995 (1995-06-14) cité dans la demande	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 février 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/02/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cauwenberg, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements fournis aux membres de familles de brevets

Di internationale No

PCT/FR 01/03262

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 630909	A	28-12-1994	CA 2125084 A1	05-12-1994
			DE 69413883 D1	19-11-1998
			DE 69413883 T2	01-07-1999
			EP 0630909 A1	28-12-1994
			ES 2126018 T3	16-03-1999
			JP 7070216 A	14-03-1995
EP 525751	A	03-02-1993	JP 5032722 A	09-02-1993
			AU 657556 B2	16-03-1995
			AU 2059892 A	04-02-1993
			CA 2074758 A1	31-01-1993
			DE 69220546 D1	31-07-1997
			DE 69220546 T2	11-12-1997
			EP 0525751 A1	03-02-1993
			ES 2103015 T3	16-08-1997
			US 5587415 A	24-12-1996
EP 657478	A	14-06-1995	AU 8024794 A	15-06-1995
			BR 9404916 A	08-08-1995
			CA 2137637 A1	10-06-1995
			EP 0657478 A2	14-06-1995
			JP 7238121 A	12-09-1995